



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 100 48 849 A 1**

21 Aktenzeichen: 100 48 849.8
22 Anmeldetag: 2. 10. 2000
43 Offenlegungstag: 18. 4. 2002

51 Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/46
C 09 D 133/10
C 09 D 151/08
C 09 D 175/06
C 08 G 18/16
C 08 G 18/42
C 08 G 18/70
C 08 G 18/81

DE 100 48 849 A 1

71 Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

74 Vertreter:
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

72 Erfinder:
Nienhaus, Egbert, 59387 Aschëberg, DE; Lettmann,
Bernhard, Dr., 48317 Drensteinfurt, DE

55 Entgegenhaltungen:
DE 198 18 735 A1
EP 09 28 800 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Mehrkomponentensystems und seine Verwendung

57 Verfahren zur Herstellung eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren (Dual Cure) Mehrkomponentensystems, bei dem

(A) eine Komponente, enthaltend einen Bestandteil (A1) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül, und

(B) eine Komponente, enthaltend ein Polyisocyanat (B1), miteinander vermischt werden, wobei die Komponente (A) und/oder die Komponente (B) kurz vor ihrer Vermischung mit einer weiteren flüssigen Komponente (C), enthaltend

(C1) einen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteil mit mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und/oder

(C2) einen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteil mit mindestens einer funktionellen Gruppe pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthält, und mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe oder mit mindestens einer Isocyanatgruppe pro Molekül vermischt wird oder werden, wonach die Komponenten (A/C) und (B), (A) und (B/C) oder (A/C) und (B/C) vermischt und homogenisiert werden.

DE 100 48 849 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Mehrkomponentensystems. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbares Mehrkomponentensystem. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Mehrkomponentensystems bzw. des nach dem neuen Verfahren hergestellten Mehrkomponentensystems als Beschichtungsstoff, Klebstoff oder Dichtungsmasse. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der Beschichtungsstoffe für die Automobilierlackierung, die Autoreparaturlackierung, die Lackierung von Möbeln, Türen, Fenstern oder Bauwerken im Innen- und Außenbereich sowie für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Beschichtungen oder Imprägnierung elektrotechnischer Bauteile.

[0002] Hier und im folgenden wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung verstanden.

[0003] Von der Fachwelt wird die Härtung mit Hitze und aktinischer Strahlung auch kurz als Dual-Cure bezeichnet.

[0004] Ein Dual-Cure-Mehrkomponentensystem ist beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 bekannt. Es enthält ein Urethan(meth)acrylat mit freien Isocyanatgruppen und (Meth)Acryloylgruppen, einen Photoinitiator und eine isocyanatreaktive Verbindung, insbesondere ein Polyol oder Polyamin. Dieser Dual-Cure-Beschichtungsstoff bietet zwar die Möglichkeit, die Eigenschaftsprofile von Beschichtungsstoff und von Beschichtung zu variieren und gezielt an unterschiedliche Verwendungszwecke anzupassen, indes ist seine Abluftzeit noch zu lang und seine Anfangshärte in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, die durch die aktinische Strahlung nicht ohne größeren apparativen Aufwand erreicht werden, zu gering.

[0005] Außerdem sind solche Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme neben zahlreichen anderen, nicht auf Polyisocyanaten basierenden Dual-Cure-Mehrkomponenten- und Einkomponentensystemen aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A1 bekannt. Die in der Patentanmeldung aufgeführten Vorteile, die angeblich alle darin beschriebenen Systeme aufweisen sollen, erschöpfen sich jedoch in allgemeinen Angaben und werden nicht durch ein konkretes Beispiel untermauert.

[0006] Die Verfahren zur Herstellung der bekannten Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme weisen den Nachteil auf, daß von vornherein die Zusammensetzung der Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme festgelegt werden muß; nachträgliche Variationen sind nur schlecht möglich und können zu einer Verschlechterung des anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils führen, so daß die betreffenden Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme für eine anspruchsvolle Verwendung wie die Autoreparaturlackierung nicht mehr in Betracht kommen.

[0007] Insgesamt fehlt es den bekannten Verfahren an der notwendigen Variationsbreite und Flexibilität. So können beispielsweise bei der Autoreparaturlackierung die in einer Werkstatt bereits vorhandenen thermisch härtbaren Mehrkomponentenklarlacke bei einem plötzlich auftretenden Bedarf bislang nicht durch Zugabe von mit aktinischer Strahlung härtbaren Komponenten als Dual-Cure-Mehrkomponentenklarlacke eingestellt werden.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme zu finden, das, ausgehend von an sich bekannten konventionellen Mehrkomponentensystemen, in einfacher Weise die Herstellung von Dual-Cure-Mehrkomponentensystemen der unterschiedlichsten Zusammensetzung und des unterschiedlichsten Gehalts an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen gestattet. Die nach dieser Verfahrensweise hergestellten Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme sollen außerdem ein anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil aufweisen, das dem anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil der in üblicher und bekannter Weise hergestellten Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme zumindest vergleichbar ist, wenn nicht gar dieses übertrifft. Insbesondere sollen die damit hergestellten Beschichtungen eine hohe Anfangshärte auch in den problematischen Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate haben.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es außerdem, ein neues Dual-Cure-Mehrkomponentensystem zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern das eine geringe Abluftzeit hat. Außerdem sollen die damit hergestellten Beschichtungen eine hohe Anfangshärte auch in den problematischen Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate haben.

[0010] Außerdem soll das nach dem neuen Verfahren hergestellte und/oder das neue Dual-Cure-Mehrkomponentensystem sowohl als Beschichtungsstoff als auch als Klebstoff und Dichtungsmasse geeignet sein.

[0011] Darüberhinaus soll der nach dem neuen Verfahren hergestellte bzw. der neue Beschichtungsstoff hervorragend für die Automobilierlackierung, die Autoreparaturlackierung, die Lackierung von Möbeln, Türen, Fenstern oder Bauwerken im Innen- und Außenbereich sowie für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Beschichtungen oder Imprägnierung elektrotechnischer Bauteile geeignet sein.

[0012] Die Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, die aus dem nach dem neuen Verfahren hergestellten Dual-Cure-Mehrkomponentensystem und/oder aus dem neuen Dual-Cure-Mehrkomponentensystem hergestellt werden, sollen dabei eine hohe Kratzfestigkeit, eine sehr gute Chemikalien-, Benzin-, Lösemittel- und Etch- und Witterungsbeständigkeit aufweisen sowie keine Risse zeigen.

[0013] Die Klebschichten und Dichtungen sollen auch unter extremen und/oder rasch wechselnden klimatischen Bedingungen eine dauerhafte Klebkraft bzw. eine dauerhafte Dichtungsfähigkeit aufweisen.

[0014] Die Beschichtungen sollen außerdem hervorragend als Klarlackierungen im Rahmen farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen geeignet sein. Dabei sollen die neuen Klarlackierungen eine hohe Anfangshärte auch in den problematischen Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate haben.

[0015] Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren (Dual Cure) Mehrkomponentensystems gefunden, bei dem

(A) mindestens eine Komponente, enthaltend mindestens einen Bestandteil mit im statistischen Mittel mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül, und

(B) mindestens eine Komponente, enthaltend mindestens ein Polyisocyanat,

miteinander vermischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) und/oder die Komponente (B) kurz vor ihrer Vermischung mit mindestens einer weiteren flüssigen Komponente (C), enthaltend

(C1) mindestens einen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteil mit im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und/oder

(C2) mindestens einen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteil mit im statistischen Mittel mindestens einer funktionellen Gruppe pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthält, und mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe oder mit im statistischen Mittel mindestens einer Isocyanatgruppe im Molekül

vermischt wird oder werden, wonach die Komponenten (A/C) und (B), (A) und (B/C) oder (A/C) und (B/C) vermischt und homogenisiert werden.

[0016] Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren (Dual Cure) Mehrkomponentensystems als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

[0017] Außerdem wurde das neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare (Dual Cure) Mehrkomponentensystem gefunden, enthaltend

(A) mindestens eine Komponente, enthaltend mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (A1) mit im statistischen Mittel mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül,

(B) mindestens eine Komponente, enthaltend mindestens ein Polyisocyanat (B1), und

(C) mindestens einen mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünner mit mindestens 5 mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen pro Molekül, wobei der Reaktiverdünner (C) nicht über ein Thixotropierungsmittel eingebracht wird.

[0018] Im folgenden wird das neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare (Dual Cure) Mehrkomponentensystem als "erfindungsgemäßes Mehrkomponentensystem" bezeichnet.

[0019] Die für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem geeignete Komponente (A) enthält mindestens einen Bestandteil (A1) mit im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül.

[0020] Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Thiol-, primäre oder sekundäre Amino-, Imino- oder Hydroxylgruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

[0021] Der Bestandteil (A1) kann niedermolekular, oligomer oder polymer sein. Vorzugsweise ist er oligomer oder polymer.

[0022] Die Grundstrukturen der niedermolekularen Bestandteile (A1) sind nicht kritisch, sondern können den unterschiedlichsten organischen Verbindungsklassen entstammen. Beispiele geeigneter Verbindungsklassen sind gegebenenfalls Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silizium oder Phosphor enthaltende Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und/oder Arylcycloalkylverbindungen, die gegebenenfalls noch weitere Substituenten tragen, die indes bei der Herstellung der Bestandteile, ihrer Lagerung und/oder bei ihrer Anwendung nicht mit den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen reagieren dürfen.

[0023] Die Grundstrukturen der oligomeren oder polymeren Bestandteile (A1) sind ebenfalls nicht kritisch und können den unterschiedlichsten Oligomer- und Polymerklassen entstammen. Beispiele geeigneter Oligomer- und Polymerklassen sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, > Polyaddition < und > Polyadditionsharze (Polyaddukte) <, sowie Seiten 463 und 464, > Polykondensation <, > Polykondensation < und > Polykondensationsharze < verwiesen. Hinsichtlich möglicherweise vorhandener Substituenten gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

[0024] Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A1) sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

[0025] Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A1) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide.

[0026] Erfindungsgemäß weisen die (Meth)Acrylatcopolymerisate, insbesondere die hydroxylgruppenhaltigen, besondere Vorteile auf und werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt als Bestandteile (A1) verwendet.

[0027] Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A1) sind an sich bekannte Polymere. Ihre Herstellung weist keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen radikalisch initiierten Copolymerisation in Masse, Lösung, Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren bei Temperaturen von 50 bis 200°C.

[0028] Beispiele geeigneter (Meth)Acrylatcopolymerisate (A1) und Copolymerisationsverfahren werden in den Patentanmeldungen DE 197 09 465 A1, DE 197 09 476 A1, DE 28 48 906 A1, DE 195 24 182 A1, DE 198 28 742 A1, DE 196 28 143 A1, DE 196 28 142 A1, EP 0 554 783 A1, WO 95/27742, WO 82/02387 oder WO 98/02466 beschrieben.

[0029] Ihre Hydroxylzahl liegt vorzugsweise bei 70 bis 200, bevorzugt 80 bis 170 insbesondere 90 bis oder 150 mg KOH/g.

[0030] In der Komponente (A) sind die Bestandteile (A1) in breit variierenden Mengen enthalten. Vorzugsweise ent-

hält die Komponente die Bestandteile (A1) in einer Menge von 40 bis 95, bevorzugt 45 bis 95 und insbesondere 40 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Komponente (A).

[0031] Darüber hinaus kann die Komponente (A) des Mehrkomponentensystems noch weitere übliche und bekannte Zusatzstoffe in wirksamen Mengen enthalten. Wesentlich ist, daß die Zusatzstoffe nicht die Dual-Cure-Vernetzungsreaktionen inhibieren oder völlig verhindern.

[0032] Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind Nanopartikel, thermisch härtbare Reaktivverdünner, niedrig siedende organische Lösemittel und hochsiedende organische Lösemittel ("lange Lösemittel"), Wasser, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren und -Coinitiatoren, Vernetzungsmittel, wie sie in Einkomponentensystemen verwendet werden, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netz- und Dipergiermittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, Sag control agents (SCA), rheologiesteuernde Additive (Verdicker), Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Mattierungsmittel, Vorstufen organisch modifizierter Keramikmaterialien oder zusätzliche Bindemittel.

[0033] Beispiele geeigneter thermisch härtbarer Reaktivverdünner sind stellungsomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hypervernetzte Verbindungen oder Dendrimere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 05 421 A1, DE 198 09 643 A1 oder DE 198 40 405 A1 beschrieben werden.

[0034] Beispiele geeigneter niedrigsiedender organischer Lösemittel und hochsiedender organischer Lösemittel ("lange Lösemittel") sind Ketone wie Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylethoxypropionat, Methoxypropylacetat oder Butylglykolacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder Xylole oder Gemische aromatischer und/oder aliphatischer Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha®, Benzin 135/180, Dipentene oder Solvesso®.

[0035] Beispiele geeigneter thermolabiler radikalischer Initiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether.

[0036] Beispiele geeigneter Katalysatoren für die Vernetzung sind Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndioleat, Lithiumdecanoat, Zinkoctoat oder Bismutsalze wie Bismullactat oder -dimethylolpropionat.

[0037] Beispiele geeigneter Photoinitiatoren und Coinitiatoren werden in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben.

[0038] Beispiele geeigneter zusätzlicher Vernetzungsmittel, wie sie in Einkomponentensystemen verwendet werden, sind Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, >Aminoharze<, dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch "Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A1 oder EP-B-0 245 700 A1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A oder US 3,781,379 A beschrieben werden, blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A, DE 196 17 086 A1, DE 196 31 269 A1, EP 0 004 571 A1 oder EP 0 582 051 A1 beschrieben werden, und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)-triazine, wie sie in den Patentschriften US 4,939,213 A, US 5,084,541 A, US 5,288,865 A oder EP 0 604 922 A1 beschrieben werden.

[0039] Beispiele für geeignete Entlüftungsmittel sind Diazadicycloundecan oder Benzoin.

[0040] Beispiele geeigneter Emulgatoren sind nicht ionische Emulgatoren, wie alkoxylierte Alkanole, Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonensäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen, Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen.

[0041] Beispiele geeigneter Netzmittel sind Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane.

[0042] Ein Beispiel für einen geeigneten Haftvermittler ist Tricyclodecandimethanol.

[0043] Beispiele für geeignete filmbildende Hilfsmittel sind Cellulose-Derivate wie Celluloseacetobutyrat (CAB).

[0044] Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen.

[0045] Beispiele geeigneter Sag control agents sind Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP 0 192 304 A1, DE 23 59 923 A1, DE 18 05 693 A1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C1, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden.

[0046] Beispiele geeigneter rheologiesteuernder Additive sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A1, EP 0 249 201 A1 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP 0 008 127 A1 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

[0047] Ein Beispiel für ein geeignetes Mattierungsmittel ist Magnesiumstearat.

[0048] Beispiele geeigneter Vorstufen für organisch modifizierte Keramikmaterialien sind hydrolysierbare metallorganische Verbindungen insbesondere von Silizium und Aluminium.

[0049] Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten Zusatzstoffe sowie Beispiele geeigneter UV-Absorber, Radi-

kalfänger, Verlaufmittel, Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren und Wachse (B) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.

[0050] Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Komponente (A) weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder.

[0051] Die Komponente (B) des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems enthält mindestens ein Polyisocyanat (B1).

[0052] Die Polyisocyanate (B1) enthalten im statistischen Mittel mindestens 2,0, bevorzugt mehr als 2,0 und insbesondere mehr als 3,0 Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Anzahl der Isocyanatgruppen ist nach oben im Grunde nicht begrenzt; erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Anzahl 15, vorzugsweise 12, besonders bevorzugt 10, ganz besonders bevorzugt 8,0 und insbesondere 6,0 nicht überschreitet.

[0053] Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B1) sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Diisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind.

[0054] Beispiele geeigneter Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan); 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylen-diisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat, Pentamethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Ethylethylen-diisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylen-diisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentanmeldungen DE 44 14 032 A1, GB 1220717 A1, DE 16 18 795 A1 oder DE 17 93 785 A1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan oder HDI, insbesondere HDI.

[0055] Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff Carbodiimid und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate (B1) verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten hergestellt werden. Beispiel geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind beispielsweise aus dem Patentschriften CA 2,163,591 A, US-A-4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

[0056] Der Gehalt der Komponente (B) an den Polyisocyanaten (B1) kann breit variieren. In erster Linie richtet er sich nach der Viskosität, die für das Vermischen mit den weiteren Komponenten notwendig ist. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 20 bis 80; bevorzugt 30 bis 70 und insbesondere 35 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (B). Vorzugsweise enthält die Komponente (B) darüber hinaus noch mindestens eines der vorstehend beschriebenen organischen Lösemittel.

[0057] Erfindungsgemäß werden die Komponente (A) und/oder die Komponente (B) kurz vor ihrer Vermischung vor der Applikation mit mindestens einer weiteren flüssigen Komponente (C) vermischt.

[0058] Die Komponente (C) enthält mindestens einen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteil (C1) mit im Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppe pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten.

[0059] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen werden die Doppelbindungen, insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen"), bevorzugt angewandt.

[0060] Gut geeignete Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylder-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0061] Der Bestandteil (C1) kann niedermolekular, oligomer oder polymer sein. Vorzugsweise ist er niedermolekular.

[0062] Die Grundstrukturen der oligomeren oder polymeren Bestandteile (C1) sind nicht kritisch, sondern es können die vorstehend bei dem Bestandteil (A1) beschriebenen verwendet werden.

[0063] Auch die Grundstrukturen der niedermolekularen Bestandteile (C1) sind nicht kritisch, sondern können den unterschiedlichsten organischen Verbindungsklassen entstammen. Beispiele geeigneter Verbindungsklassen sind gegebenenfalls Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silizium oder Phosphor enthaltende Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und/oder Arylcycloalkylverbindungen, die gegebenenfalls noch weitere Substituenten tragen, die indes bei der Herstellung der Bestandteile (C1), ihrer Lagerung

und/oder bei ihrer Anwendung nicht mit den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen reagieren dürfen.

[0064] Beispiele geeigneter Bestandteile (C1) sind die mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünner, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort, »Reaktivverdünner«, oder in der Spalte 7, Zeilen 1 bis 26, der DE 198 18 715 A1 beschrieben werden.

[0065] Besonders gut geeignete Bestandteile (C1) sind mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner mit mindestens 5, insbesondere 5, der vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen, insbesondere Acrylatgruppen. Ein Beispiel für einen solchen Reaktivverdünner (C1) ist Pentaerythritolpentaacrylat. Diese Reaktivverdünner (C1), insbesondere Pentaerythritolpentaacrylat (C1), werden nicht über Thixotropierungsmittel eingebracht.

[0066] Der Gehalt der Komponente (C) an dem Bestandteil (C1) kann breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 30 bis 90, bevorzugt 40 bis 80 und insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Komponente (C). Darüber hinaus kann die Komponente (C) noch mindestens einen weiteren der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe enthalten, sofern diese nicht mit dem Bestandteil (C1) reagieren.

[0067] Die Komponente (C), die den vorstehend beschriebenen Bestandteil (C1) enthält, wird vorzugsweise mit der Komponente (A) vermischt, wonach die resultierende Komponente (A/C) mit der Komponente (B) oder der Komponente (B/C) vermischt und homogenisiert wird.

[0068] Anstelle des vorstehend beschriebenen Bestandteils (C1) oder zusätzlich zu diesem enthält die Komponente (C) mindestens einen Bestandteil (C2).

[0069] Der Bestandteil (C2) enthält im statistischen Mittel

- mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren funktionellen Gruppen und
- mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen oder
- mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, Isocyanatgruppen

pro Molekül.

[0070] Beispiele geeigneter Grundstrukturen für die Bestandteile (C2), die mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, der vorstehend beschriebenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthalten, sind die vorstehend beschriebenen niedermolekularen, oligomeren und polymeren Grundstrukturen. Von diesen sind die Polyurethane (C2) von besonderem Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

[0071] Die Herstellung von Polyurethanen (C2) mit endständigen und/oder lateralen Doppelbindungen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern wird im Detail in den Patentanmeldungen und Patenten DE 196 45 761 A, WO 98/10028, EP 0 742 239 A1, EP 0 661 321 B1, EP 0 608 021 B1, EP 0 447 998 B1, oder EP 0 462 287 B1 beschrieben. Außerdem sind diese Bestandteile handelsübliche Produkte und werden beispielsweise unter der Marke Rahn® 99-664 von der Firma Rahn vertrieben.

[0072] Der Gehalt der Komponente (C) an diesem Bestandteil (C2) kann breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 30 bis 90, bevorzugt 40 bis 80 und insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Komponente (C). Darüber hinaus kann die betreffende Komponente (C) noch mindestens einen weiteren der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe enthalten, sofern diese nicht mit dem Bestandteil (C2) reagieren.

[0073] Die Komponente (C), die den vorstehend beschriebenen Bestandteil (C2) enthält, wird mit der Komponente (A) vermischt, wonach die resultierende Komponente (A/C) mit der Komponente (B) oder der Komponente (B/C) vermischt und homogenisiert wird.

[0074] Anstelle des vorstehend beschriebenen Bestandteils (C2) kann die Komponente (C) mindestens einen Bestandteil (C2) mit Isocyanatgruppen enthalten.

[0075] Diese Bestandteile (C2) sind bekanntermaßen erhältlich durch die Umsetzung der vorstehend beschriebenen Diisocyanate und Polyisocyanate (B1) mit Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen und mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind

- 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Neopentylglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Dibutylenglykol-, Triethylenglykol-, methacrylat-, ethacrylat-, crotonat-, cinnamat-, -vinylether-, allylether-, dicyclopentadienylether-, norbornenylether-, isoprenylether-, isopropenylether oder -butenylether;
- Trimethylolpropandi-, Glycerindi-, Trimethylolethandi-, Pentaerythrit- oder Homopentaerythrittriacyrat-, methacrylat-, ethacrylat-, crotonat-, cinnamat-, vinylether-, allylether-, dicyclopentadienylether-, norbornenylether-, isoprenylether-, isopropenylether oder -butenylether; oder
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton, und den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltige Monomeren; oder
- 2-Aminoethyl(meth)acrylat und/oder 3-Aminopropyl(meth)acrylat.

[0076] Methodisch gesehen weist die Herstellung dieser Bestandteile (C2) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 beschrieben.

[0077] Der Gehalt der Komponente (C) an diesem Bestandteil (C2) kann breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 60 bis 95, bevorzugt 70 bis 95 und insbesondere 75 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Komponente (C). Darüber hinaus kann die betreffende Komponente (C) noch mindestens einen weiteren der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe enthalten, sofern diese nicht mit Isocyanatgruppen (C2) reagieren.

[0078] Die Komponente (C), die den isocyanatgruppenhaltigen Bestandteil (C2) enthält, wird mit der Komponente (B)

vermischt und homogenisiert, wonach die resultierende Komponente (B/C) mit der Komponente (A) oder der Komponente (A/C) vermischt und homogenisiert wird.

[0079] Methodisch gesehen weist die Vermischung der Komponenten (A/C) und (B), (A) und (B/C) oder (A/C) und (B/C) keine Besonderheiten auf, sondern wird mit Hilfe der üblichen und bekannten, vorstehend beschriebenen Mischvorrichtungen und -verfahren oder mittels üblicher Zwei- oder Mehrkomponenten-Dosier- und -mischanlagen durchgeführt. Idealerweise erfolgt die Durchmischung per Hand, sofern dies die Viskosität der Komponenten zuläßt.

[0080] Das Volumenverhältnis der Komponenten (A) : (C) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr breit variieren. Wird die Komponente (C) ausschließlich der Komponente (B) zugesetzt, kann dieses Verhältnis mathematisch unendlich sein. Ansonsten liegt es vorzugsweise bei (A) : (C) = 2 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 1,2 : 1 bis 1 : 1,2.

[0081] Ebenso kann das Volumenverhältnis der Komponenten (B) : (C) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr breit variieren. Wird die Komponente (C) ausschließlich der Komponente (A) zugesetzt, kann dieses Verhältnis mathematisch unendlich sein. Ansonsten liegt es vorzugsweise bei (B) : (C) = 2 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 1,2 : 1 bis 1 : 1,2.

[0082] Des weiteren können die Volumenverhältnisse der Komponenten (A) : (B/C), (A/C) : (B) oder (A/C) : (B/C) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr breit variieren. Vorzugsweise liegen sie bei 5 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 4 : 1 bis 1 : 4 und insbesondere 3 : 1 bis 1 : 3.

[0083] Welche Volumenverhältnisse angewandt werden, richtet sich in erster Linie nach der Funktionalität und Konzentration der vorstehend beschriebenen reaktiven Bestandteile der Komponenten. Der Fachmann kann daher die für jeden Einzelfall optimalen Volumenverhältnisse anhand seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche leicht ermitteln.

[0084] Es ist ein ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß hiermit, ausgehend von einem konventionellen thermisch härtbaren Mehrkomponentensystem, bei einem plötzlich auftretenden Bedarf in einfacher Weise Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme hergestellt werden können, die von stofflich unterschiedlichster Zusammensetzung und Funktionalität sind.

[0085] Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme, insbesondere das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem, enthaltend

- mindestens eine, insbesondere eine, Komponente (A) mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A1),
- mindestens eine, insbesondere eine, Komponente (B) mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Polysocyanate (B1) und
- mindestens eine, insbesondere eine, Komponente (C) mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Reaktivverdünner (C1) mit mindestens 5 mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen pro Molekül, wobei der Reaktivverdünner (C1) nicht über ein Thixotropierungsmittel eingebracht wird,

können daher den unterschiedlichsten Verwendungszwecken zugeführt werden. Vorzugsweise werden sie als Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet.

[0086] Die Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen dienen der Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf und/oder in grundierten und ungrundierten Substraten. Insbesondere dienen die Beschichtungsstoffe der Herstellung von Klarlackierungen, insbesondere von Klarlackierungen in farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen.

[0087] Methodisch weist die Applikation der Klarlacke keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen.

[0088] Als Substrate kommen Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen unter Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien.

[0089] Demnach sind die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auch für Anwendungen außerhalb der Automobilserienlackierung und Autoreparaturlackierung geeignet. Hierbei kommen sie insbesondere für die Lackierung, das Verkleben und/oder das Abdichten von Möbeln, Fenstern, Türen, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung, das Verkleben und/oder das Abdichten praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

[0090] Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische Elektrotauchlacke (KTL), insbesondere aber KTL, in Betracht.

[0091] Die Elektrotauchlackierung oder die Elektrotauchlackschicht kann mit einem Füller überschichtet werden, der entweder für sich alleine oder gemeinsam mit der Elektrotauchlackschicht gehärtet wird (Naß-in-naß-Verfahren). Die Überschichtung mit einem Füller erfolgt insbesondere in den Bereichen, die einer starken mechanischen Beanspruchung, wie beispielsweise durch Steinschlag, ausgesetzt sind.

[0092] Beispiele geeigneter kathodischer Elektrotauchlacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren werden in der japa-

nischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften und -anmeldungen US 4,375,498 A, US 4,537,926 A, US 4,761,212 A, EP 0 529 335 A1, DE 41 25 459 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 074 634 A1, EP 0 505 445 A1, DE 42 35 778 A1, EP 0 646 420 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A2, DE 41 26 476 A1 oder WO 98/07794 beschrieben.

[0093] Desgleichen sind geeignete Füller, insbesondere wäßrige Füller, die auch als Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten bezeichnet werden, aus den Patentschriften und -anmeldungen US 4,537,926 A, EP 0 529 335 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 639 660 A1, DE 44 38 504 A1, DE 43 37 961 A1, WO 89/10387, US 4,450,200 A, US 4,614,683 A oder WO 490/26827 bekannt.

[0094] Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, IIDPE, LDPE, LLDPE, UIMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit

Beflammen, unterzogen oder mit einer Grundierung versehen werden.

[0095] Zur Herstellung der Klarlackierungen werden die Klarlacke auf die vorstehend beschriebenen Substrate appliziert, wonach die resultierenden Klarlacksschichten gehärtet werden.

[0096] Zur Herstellung der Klebschichten und Dichtungen werden die Klebstoffe und Dichtungsmassen auf und/oder in die vorstehend beschriebenen Substrate appliziert. Vorzugsweise wird bei dem Verkleben von Substraten die zu verklebenden Oberflächen zweier oder mehrerer Substrate mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff beschichtet, wonach die betreffenden Oberflächen ggf. unter Druck in Kontakt gebracht und die resultierenden Klebschichten gehärtet werden.

[0097] Bekanntermaßen erfolgt die Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

- (1) Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (2) Trocknung und/oder partielle Härtung oder vollständige Härtung der Basislacksschicht,
- (3) Applikation eines Klarlacks auf die getrocknete und/oder partiell gehärtete Basislacksschicht oder die gehärtete Basislackierung und
- (4) Gemeinsame Härtung der Klarlacksschicht mit der Basislacksschicht oder separate Härtung der Klarlacksschicht.

[0098] Beispiele geeigneter Basislacke sind aus den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 A1, EP 0 531 510 A1, EP 0 581 211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE-A-43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361 A1, EP 0 543 817 A1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt.

[0099] Im allgemeinen werden die Füllerlacksschicht, Decklacksschicht, Basislacksschicht und Klarlacksschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerschicht liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150, vorzugsweise 15 bis 120, besonders bevorzugt 20 bis 100 und insbesondere 25 bis 90 µm, im Falle der Decklackierung liegt sie bei 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 µm, im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 6 bis 40, besonders bevorzugt 7 bis 30 und insbesondere 8 bis 25 µm, und im Falle der Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 25 bis 70 µm.

[0100] Die Aushärtung erfolgt nach einer gewissen Abluftzeit. Sie dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der applizierten Schichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel oder Wasser. Die Abluftzeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 40°C oder durch Abblasen der Schichten unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der applizierten Schichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung. Hierbei zeigen die erfindungsgemäßen Klarlackierungen eine vorteilhaft kurze Abluftzeit von < 10, insbesondere < 6 Minuten. Dadurch wird insgesamt eine Verkürzung der Prozeßzeiten erzielt.

[0101] Die Aushärtung erfolgt mit aktinischer Strahlung, insbesondere mit UV-Strahlung, und/oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der applizierten Schichten gewährleistet werden.

[0102] Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

[0103] Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampfampfen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlenquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschnidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

[0104] Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B.

Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.

[0105] Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

[0106] Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Raumtemperatur oder oberhalb der Raumtemperatur, vorzugsweise bei Temperaturen $> 40^{\circ}\text{C}$, bevorzugt > 50 während einer Zeit von 1 min bis zu mehreren Tagen.

[0107] Thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung können gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

[0108] Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auf der Basis des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems haben einen hohen Festkörpergehalt bei niedriger Viskosität und einer langen Standzeit.

[0109] Die Abluftzeit der Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme, insbesondere des Klarlacks, vor der Härtung ist sehr kurz, sodaß die Prozeßzeiten insgesamt verringert werden.

[0110] Die mit Hilfe der Dual-Cure-Mehrkomponentensysteme hergestellten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere die Klarlackierungen, weisen auch in den Schattenbereichen der Substrate eine hohe Anfangshärte auf.

[0111] Die resultierenden Beschichtungen, insbesondere die Klarlackierungen und die sie enthaltenden farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, weisen eine hohe Härte, Flexibilität, und Chemikalienbeständigkeit, einen hervorragenden Verlauf, keine Läufer, eine sehr gute Zwischenschichthaftung, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck (Appearance), eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, eine sehr hohe Kratzfestigkeit und Abriebfestigkeit sowie eine sehr gute Polierbarkeit auf.

[0112] Die Klebschichten sind auf Dauer von hoher Klebkraft auch unter extremen und/oder sehr stark und rasch wechselnden klimatischen Bedingungen.

[0113] Die Dichtungen dichten auf Dauer vollständig gegen chemisch aggressive Stoffe ab.

[0114] Somit weisen die grundierten und ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer der Beschichtungen beschichtet, mit mindestens einer der Klebschichten verklebt und/oder mit mindestens einer der Dichtungen abgedichtet sind, zusätzlich zu den vorstehend aufgeführten Vorteilen noch eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich besonders wertvoll macht.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines thermisch härtbaren Methacrylatcopolymerisats

[0115] In einem Stahlreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Zulaufgefäßen, wurden 185,6 Gewichtsteile Ethylethoxypropionat vorgelegt und unter Rühren auf 160°C erhitzt. Hiernach wurde eine Monomermischung aus 114,1 Gewichtsteilen Styrol, 136,9 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 79,3 Gewichtsteilen Butylmethacrylat, 109 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 164,1 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat während vier Stunden gleichmäßig zudosiert. Gleichzeitig beginnend und parallel hierzu wurde eine Initiator Mischung aus 35,8 Gewichtsteilen Ethylethoxypropionat und 36,2 Gewichtsteilen Di-tert-butylperoxid gleichmäßig zudosiert. Nach einer Stunde wurde bei 110°C mit einer Initiator Mischung aus 5,7 Gewichtsteilen Butylacetat und 0,5 Gewichtsteilen tert-Butylperoxyethylhexanoat nachinitiiert. Hiernach wurde die resultierende Reaktionsmischung während einer Stunde bei 110°C gehalten. Danach wurde die Lösung bei 80°C mit Butylacetat auf einen Festkörpergehalt von 65 Gew.-% eingestellt. Die resultierende Lösung wies eine Viskosität von 15 dPas auf. Die Hydroxylzahl des Methacrylatcopolymerisats lag bei 120 mg KOH/g.

Beispiele 1 bis 4

Die Herstellung von Klarlacken mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und ihre Verwendung zur Herstellung farb- und effektgehender Mehrschichtlackierungen

[0116] Die Klarlacke 1 bis 4 der Beispiele 1 bis 4 wurden durch Vermischen der in der Tabelle 1 angegebenen Komponenten hergestellt.

[0117] Hierzu wurden bei dem Beispiel 1 die Komponenten (A), (B) und (C/C1) im Volumenverhältnis von 2 : 1 : 2 miteinander vermischt wobei die Komponente (C/C1) vor der Zugabe von (B) mit der Komponente (A) vermischt wurde.

[0118] Bei dem Beispiel 2 wurden die Komponenten (A), (B) und (C/C2) im Volumenverhältnis von 1 : 1 : 1 miteinander vermischt, wobei die Komponente (C/C2) vor der Zugabe von (B) mit der Komponente (A) vermischt wurde.

[0119] Bei dem Beispiel 3 wurden die Komponenten (A), (B) und (C/C2) im Volumenverhältnis von 4 : 1 : 1 miteinander

ander vermischt, wobei die Komponente (C/C2) vor der Zugabe von (A) mit der Komponente (B) vermischt wurde.

[0120] Bei dem Beispiel 4 wurden die Komponenten (A), (B), (C/C2 ohne Isocyanatgruppen) und (C/C2 mit Isocyanatgruppen) im Volumenverhältnis von 2 : 2 : 1 : 1 miteinander vermischt, wobei die Komponente (C/C2 ohne Isocyanatgruppen) mit der Komponente (A) und die Komponente (C/C2 mit Isocyanatgruppen) mit der Komponente (B) vermischt wurden, wonach die resultierenden Komponenten (A/C) und (B/C) miteinander vermischt und homogenisiert wurden.

[0121] Anschließend wurden die Klarlacke 1 bis 4 der Beispiele 1 bis 4 mit 10%, bezogen auf die Klarlacke, eines Verdünners (Lösemittelgemisch aus Xylol, Solventnaphtha, Benzin 135/180, Methoxypropylacetat, Butylacetat, Butylglykolacetat, Ethylethoxypropionat und Dipentene) verdünnt.

Tabelle 1

Die stoffliche Zusammensetzung der Komponenten (A), (B) und (C) der Klarlacke 1 bis 4

Bestandteil	Klarlack – Beispiel:			
	1	2	3	4
<u>Komponente (A):</u>				
Methacrylatcopolymerisat des Herstellbeispiels 1	86	86	86	86
Butylacetat	4,5	4,5	4,5	4,5
Ethylethoxypropionat	4	4	4	4
Methylisoamylketon	2	2	2	2
Byk® 325 ^{a)}	0,3	0,3	0,3	0,3
Byk® 358 ^{a)}	0,71	0,7	0,7	0,7
Dibutylzinndilaurat (10%ig in Butylacetat)	0,5	0,5	0,5	0,5
Tinuvin® 292 ^{b)}	1	1	1	1
Tinuvin® 400 ^{b)}	1	1	1	1

DE 100 48 849 A 1

Komponente (B):

Desmodur® N 3600 ^{e)}	56	56	56	56	5
Methoxypropylacetat	22	22	22	22	
Ethylethoxypropionat	22	22	22	22	10

Komponenten (C):

Komponente (C 1):

Sartomer® 399 ^{d)}	60	-	-	-	20
Irgacure® 184 ^{e)}	0,7	-	-	-	
Lucirin® TPO ^{e)}	0,3	-	-	-	25
Butylacetat	16	-	-	-	
Ethylethoxypropionat	16	-	-	-	30
Methylisoamylketon	5	-	-	-	
Byk® 325	0,3	-	-	-	
Byk® 358	0,7	-	-	-	35
Tinuvin® 292	0,5	-	-	-	
Tinuvin® 400	0,5	-	-	-	40

45

50

55

60

65

Komponente (C 2) ohneIsocyanatgruppen:

5	Rahn® 99-664 ^{d)}	-	60	-	60
10	Irgacure® 184	-	0,7	-	0,7
	Lucirin® TPO	-	0,3	-	0,3
	Butylacetat	-	16	-	16
15	Ethylethoxypropionat	-	16	-	16
	Methylisoamylketon	-	5	-	5
20	Byk® 325	-	0,3	-	0,3
	Byk® 358	-	0,7	-	0,7
	Tinuvin® 292	-	0,5	-	0,5
25	Tinuvin® 400	-	0,5	-	0,5

30 Komponente (C 2)mit Isocyanatgruppen:

35	Roskydal® 2337 ^{e)}	-	-	80	80
	Ethylethoxypropionat	-	-	20	20

a) handelsübliche Verlaufmittel;

b) handelsübliche Lichtschutzmittel;

45 c) handelsübliches Polyisocyanat auf der Basis von Hexamethyldiisocyanat der Firma Bayer AG;

d) Dipentaerythritolpentaacrylat der Firma Cray Valley;

e) handelsübliche Photoinitiatoren;

f) handelsübliches Urethanacrylat der Firma Rahn; Hydroxylzahl: 120 mg KOH/g; Acrylatfunktionalität: 3;

g) handelsübliches Isocyanatoacrylat der Firma Bayer AG;

50 [0122] Die Klarlacke der Beispiele 1 bis 4 waren trotz unterschiedlichster stofflicher Zusammensetzung hervorragend für die Herstellung von Klarlackierungen, insbesondere im Rahmen von farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierungen, geeignet.

55 [0123] Für die Herstellung der farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierungen wurden geschliffene Stahlbleche zunächst mit einem handelsüblichen Zweikomponentenpolyurethanfüller der Firma BASF Coatings AG beschichtet. Der Füller wurde in zwei Spritzgängen appliziert, während 30 Minuten bei 60°C getrocknet und anschließend geschliffen. Anschließend wurde ein handelsüblicher Wasserbasislack der Firma BASF Coatings AG in zwei Spritzgängen appliziert und während 5 Minuten bei 60°C getrocknet. Danach wurden die Klarlacke 1 bis 4 jeweils in zwei Spritzgängen mit einer Zwischenabluftzeit von 2,5 Minuten appliziert.

60 [0124] Die applizierten Klarlackschichten 1 bis 4 wurden jeweils kurz während 5 Minuten abgelüftet, während 15 Minuten bei 60°C getrocknet und anschließend mit UV-Strahlung mit einer Dosis von 1.500 mJ/cm² gehärtet. Die resultierenden Klarlackierungen 1 bis 4 wiesen eine Schichtdicke von 50 bis 60 µm auf. Die Mehrschichtlackierungen der Beispiele 1 bis 4 wiesen eine hervorragende Appearance und Zwischenschichthaftung auf.

65 [0125] In einer zweiten Versuchsserie wurde das Härungsverhalten der Klarlacke 1 bis 4 in Schattenzonen von Substraten dadurch simuliert, daß die vorstehend beschriebenen Prüftafeln nicht mit UV-Strahlung gehärtet wurden. Die resultierenden Klarlackierungen waren dennoch nicht klebrig, sondern wiesen eine gute Anfangshärte auf.

1. Verfahren zur Herstellung eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren (Dual Cure) Mehrkomponentensystems, bei dem
 - (A) mindestens eine Komponente, enthaltend mindestens einen Bestandteil (A 1) mit im statistischen Mittel mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül, und
 - (B) mindestens eine Komponente, enthaltend mindestens ein Polyisocyanat (B 1),
 miteinander vermischt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente (A) und/oder die Komponente (B) kurz vor ihrer Vermischung mit mindestens einer weiteren flüssigen Komponente (C), enthaltend
 - (C1) mindestens einen mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteil mit im statistischen Mittel mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und/oder
 - (C2) mindestens einen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteil mit im statistischen Mittel mindestens einer funktionellen Gruppe pro Molekül, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthält, und mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe oder mit im statistischen Mittel mindestens einer Isocyanatgruppe im Molekül vermischt wird oder werden, wonach die Komponenten (A/C) und (B), (A) und (B/C) oder (A/C) und (B/C) vermischt und homogenisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ("Doppelbindungen") verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen als (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vorliegen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen um Thiol-, primäre oder sekundäre Amino-, Imino- oder Hydroxylgruppen handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bestandteil (C1) um einen mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünner mit mindestens 5 mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen pro Molekül handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktiverdünner (C 1) der Komponente (A) und/oder der Komponente (B) zugemischt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bestandteil (C2) um mindestens ein Urethanacrylat mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 200 mg KOH/g handelt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Urethanacrylat (C2) der Komponente (A) zugemischt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bestandteil (C2) um ein Isocyanatoacrylat handelt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Isocyanatoacrylat (C2) der Komponente (B) zugemischt wird.
12. Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbares (Dual Cure) Mehrkomponentensystem, enthaltend
 - (A) mindestens eine Komponente, enthaltend mindestens einen thermisch härtbaren Bestandteil (A1) mit im statistischen Mittel mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül,
 - (B) mindestens eine Komponente, enthaltend mindestens ein Polyisocyanat (B 1), und
 - (C) mindestens einen mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünner mit mindestens 5 mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen pro Molekül, wobei der Reaktiverdünner (C) nicht über ein Thixotropierungsmittel eingebracht wird.
13. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als das als Reaktiverdünner (C) Dipentaerythritolpentaacrylat verwendet wird.
14. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als isocyanatreaktive funktionelle Gruppen Hydroxylgruppen verwendet werden.
15. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil (A1) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 200 mg KOH/g verwendet wird.
16. Mehrkomponentensystem nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich noch mindestens einen Bestandteil (C2) enthält.
17. Verwendung des Mehrkomponentensystems gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16 und/oder des gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Mehrkomponentensystems als Beschichtungsmittel, Klebstoff oder Dichtungsmasse.
18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsmittel für die Automobilierlackierung, die Autoreparaturlackierung, die Lackierung von Möbeln, Türen, Fenstern oder Bauwerken im Innen- und Außenbereich sowie für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Beschichtungen oder Imprägnierung elektrotechnischer Bauteile verwendet wird.
19. Verwendung nach Anspruch 18 und, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsmittel für die Herstellung

DE 100 48 849 A 1

farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen nach dem Naß-in-Naß-Verfahren verwendet wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65